

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Mai 2002 (10.05.2002)

PCT

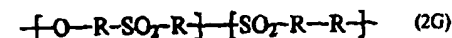
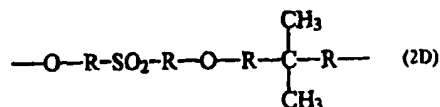
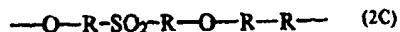
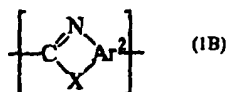
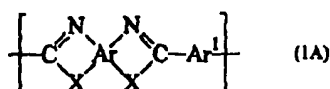
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/036249 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01D 71/68, 71/58, 71/62 (30) Angaben zur Priorität: 100 52 242.4 21. Oktober 2000 (21.10.2000) DE
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12147 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CELANESE VENTURES GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Oktober 2001 (20.10.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SOCZKA-GUTH, Thomas [DE/DE]; Rosenweg 6, 89601 Schelklingen (DE). KIEFER, Joachim [DE/DE]; Goethestrasse 34a, 65510
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: NOVEL MEMBRANES HAVING IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES, FOR USE IN FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: NEUE MEMBRANEN FÜR DEN EINSATZ IN BRENNSTOFFZELLEN MIT EINER VERBESSERTEN MECHANIK



(57) Abstract: The invention relates to a single or multi-layered plastic membrane doped with acid and comprising at least one layer A of a polymer mixture consisting of a) between 0.1 and 99.9 wt. % of at least one polymer comprising recurrent azole units of general formulae (1A) and/or (1B) - wherein radicals Ar, Ar¹ and Ar² represent tetravalent, divalent or trivalent aromatic or heteroaromatic groups, and radicals X, which are the same inside a recurrent unit, represent an oxygen atom, a sulphur atom, or an amino group having a hydrogen atom and a group comprising 1 to 20 carbon atoms, preferably a branched or unbranched alkyl or alkoxy group, or an aryl group as a further radical - mixed with b) between 99.9 and 0.1 wt. % of a polysulfone comprising no sulfonic acid groups but comprising recurrent units of general formulae (2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F) and/or (2G) wherein radicals R, the same or different, independently represent 1,2-phenylene, 1,3-phenylene, 1,4-phenylene, 4,4'-biphenylene, a divalent radical of a heteroaromatic compound, a divalent radical of a C₁₀-aromatic compound and/or a divalent radical of a C₁₄-aromatic compound. The invention also relates to a method for producing said doped plastic membrane, the use thereof in fuel cells, during electrolysis, in capacitors, in battery systems and in electrochromic applications, in addition to membrane electrode units comprising at least one inventive plastic membrane.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine mit Säure dotierte, ein- oder mehrschichtige Kunststoffmembran aufweisend mindestens eine Schicht A aus einem Polymerblend bestehend aus a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% von einem oder mehreren Polymeren, die wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (1A) und/oder (1B) aufweisen, wobei die Reste Ar, Ar¹ und Ar² vier-, zwei- bzw. dreibindige aromatische oder heteroaromatische

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Idstein (DE). JORDT, Frauke [DE/DE]; Hauptstrasse 67,
65817 Eppstein (DE).

(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten

Fassung:

19. September 2002

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, JP, KR,
MZ, US, ZA.

(15) Informationen zur Berichtigung:

siehe PCT Gazette Nr. 38/2002 vom 19. September 2002,
Section II

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Gruppen und die Reste X, die innerhalb einer Wiederholungseinheit gleich sind, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, ein 1-20 Kohlenstoffatom aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt, sind, in Mischung mit b) 99,9 bis 0,1 Gew.-% eines Polysulfons mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F) und/oder (2G), das keine Sulfonsäuregruppen aufweist, worin die Reste R unabhängig voneinander gleich oder verschieden 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenyl, ein zweiwertiger Rest eines Heteroaromaten, ein zweiwertiger Rest eines C₁₀-Aromaten und/oder ein zweiwertiger Rest eines C₁₄-Aromaten sind. Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung der dotierten Kunststoffmembran, ihre Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren, in Batteriesystemen und bei elektrochromen Anwendungen sowie Membran-Elektroden-Einheiten aufweisend mindestens eine erfindungsgemässe Kunststoffmembran beschrieben.

Beschreibung

Neue Membranen für den Einsatz in Brennstoffzellen mit einer verbesserten Mechanik

5 Mit Säure dotierte, ein- oder mehrschichtige Kunststoffmembran mit Schichten aufweisend Polymerblends umfassend Polymere mit wiederkehrenden Azoleinheiten, Verfahren zur Herstellung solcher Kunststoffmembranen sowie deren Verwendung

10 Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Kunststoffmembranen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf eine mit Säure dotierte Kunststoffmembran. Daneben betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der dotierten Kunststoffmembran sowie deren Verwendung.

15 Die erfindungsgemäße dotierte Kunststoffmembran kann vielfältig eingesetzt werden. Aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften ist sie insbesondere als Polymermembran in Brennstoffzellen von Bedeutung.

20 Polyazol-Membranen für den Einsatz in Brennstoffzellen sind bereits bekannt. Die basischen Membranen werden mit konzentrierter Phosphorsäure oder Schwefelsäure dotiert und dienen als Protonenleiter in sogenannten Polyelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen). Dabei erlauben solche Membranen einen Betrieb der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) zwischen 100°C und 200°C und steigern auf diese Weise die Toleranz des Katalysators gegenüber dem bei der Reformierung als Nebenprodukt entstehenden Kohlenmonoxid deutlich, so daß die Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung wesentlich vereinfacht wird.

25 Nachteilig an diesen Membranen ist ihre mechanische Instabilität mit einem geringen E-Modul, einer geringen Reißfestigkeit und einer niedrigen oberen Fließgrenze sowie ihre relativ hohe Permeabilität für Wasserstoff und Sauerstoff.

30 Kerres, J. et al. (Kerres, Jochen; Ullrich, Andreas; Meier, Frank; Häring, Thomas „*Synthesis and characterization of novel-acid-base polymer blends for application in membrane fuel cells*“ Solid State Ionics 125, 243 bis 249, 1999) stellen Membranen aus sulfonierten Polyetheretherketon sPEEK[®] Victrex oder Polyethersulfon sPSU[®] Udel und in ortho-Position zur Sulfon-Brücke diaminierten PSU[®] Udel, Poly(4-Vinylpyridin), Poly(benzimidazol) PBI[®] Celazole oder Poly(ethylenimin) PEI zur

Verfügung. Diese Membranen zeigen gute Protonenleitfähigkeiten bei einer Austauschkapazität IEC von 1 (IEC = meq $\text{SO}_3\text{H/g}$ trockene Membran) und eine gute thermische Stabilität. Nachteilig ist jedoch, daß unter Normaldruck oberhalb von 100°C durch den Verlust von Wasser die Leitfähigkeit der Membranen zusammenbricht. Daher können diese Membranen in Brennstoffzellen oberhalb von 100°C unter Normaldruck nicht eingesetzt werden.

In Anbetracht des Standes der Technik ist es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine dotierte Kunststoffmembran mit verbesserten Eigenschaften zur Verfügung zu stellen. Die erfindungsgemäße Kunststoffmembran soll gute Protonenleitfähigkeiten und geringe Permeabilität für Wasserstoff und Sauerstoff zeigen.

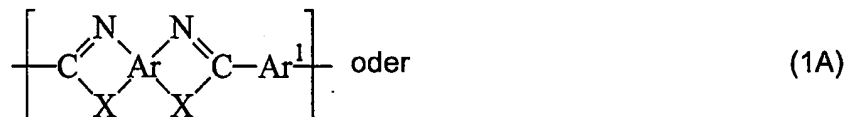
Eine weitere Aufgabe bestand darin, eine dotierte Kunststoffmembran anzugeben, die in Brennstoffzellen verwendet werden kann. Insbesondere soll die dotierte Kunststoffmembran für den Einsatz in Brennstoffzellen oberhalb von 100°C unter Normaldruck geeignet sein.

Aufgabe der Erfindung war auch ein Verfahren zur Herstellung der dotierten Kunststoffmembran zur Verfügung zu stellen, das auf einfache Art und Weise, kostengünstig und großtechnisch durchführbar ist.

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannten Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch eine mit Säure dotierte Kunststoffmembran mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen dotierten Kunststoffmembran werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt. Ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen dotierten Kunststoffmembran, wird im Verfahrensanspruch beschrieben, während die Ansprüche der Verwendungskategorie bevorzugte Verwendungen einer erfindungsgemäßen dotierten Kunststoffmembran schützen.

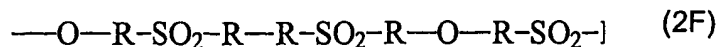
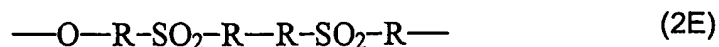
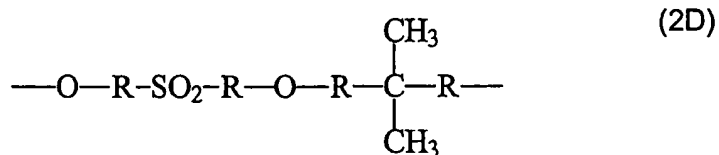
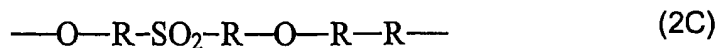
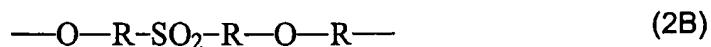
Dadurch, daß man eine mit Säure dotierte, ein- oder mehrschichtige Kunststoffmembran aufweisend mindestens eine Schicht A aus einem Polymerblend bestehend aus

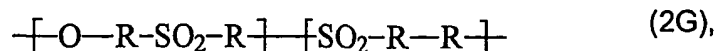
- a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% von einem oder mehreren Polymeren, die wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel 1A und/oder 1B aufweisen:



wobei die Reste Ar, Ar¹ und Ar² vier-, zwei- bzw. dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen und die Reste X, die innerhalb einer Wiederholungseinheit gleich sind, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt, sind, in Mischung mit

- b) 99,9 bis 0,1 Gew.-% eines Polysulfons mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel 2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F und/oder 2G, das keine Sulfonsäuregruppen aufweist:





worin die Reste R unabhängig voneinander gleich oder verschieden 1,2-Phenylene, 1,3-Phenylene, 1,4-Phenylene, 4,4'-Biphenyl, ein zweiwertiger Rest eines Heteroaromaten, ein zweiwertiger Rest eines C₁₀-Aromaten und/oder ein zweiwertiger Rest eines C₁₄-Aromaten sind,

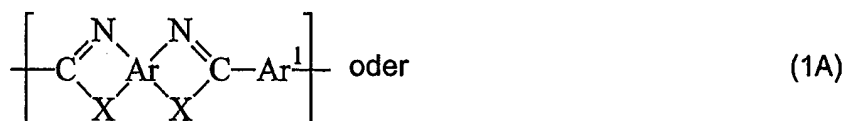
zur Verfügung stellt, gelingt es auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise eine dotierte Kunststoffmembran mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere einem höheren E-Modul und verbesserter Bruchfestigkeit zugänglich zu machen.

Zugleich zeigen die erfindungsgemäßen dotierten Kunststoffmembranen eine Reihe weiterer Vorteile. Hierzu gehören unter anderem:

- ⇒ Die dotierten Kunststoffmembranen zeigen gute Protonenleitfähigkeiten.
- ⇒ Die dotierten Kunststoffmembranen besitzen nur eine geringe Permeabilität für Wasserstoff und Sauerstoff.
- ⇒ Selbst eine extrem dünne, dotierte Kunststoffmembran mit einer Gesamtdicke zwischen 10 und 100 µm besitzt hinreichend gute Materialeigenschaften bei 100°C, insbesondere eine sehr hohe mechanische Stabilität und eine geringe Permeabilität für Wasserstoff und Sauerstoff.
- ⇒ Das Eigenschaftsprofil der dotierten Kunststoffmembran läßt sich durch einen mehrschichtigen Aufbau weiter verbessern.
- ⇒ Die dotierte Kunststoffmembran ist für den Einsatz in Brennstoffzellen oberhalb von 100°C, insbesondere unter Normaldruck, geeignet.
- ⇒ Durch teilweisen Ersatz des vergleichsweise teuren Polyazols durch vergleichsweise billigeres Polysulfon wird eine dotierte Kunststoffmembran zur Verfügung gestellt, die preisgünstiger herstellbar ist.
- ⇒ Die dotierte Kunststoffmembran ist auf einfache Art und Weise und großtechnisch herstellbar.

Gemäß der vorliegenden Erfindung weist die Kunststoffmembran mindestens eine Schicht A aus einem Polymerblend auf, welches 0,1 bis 99,9 Gew.-% von einem

oder mehreren Polymeren, die wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel 1A und/oder 1B aufweisen:



enthält. Die Reste Ar, Ar¹ und Ar² sind vier-, zwei- bzw. dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen, die ein- oder mehrkernig sein können. Bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Anthracen und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab. Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar¹ beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar¹ ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Die Reste X sind ein Sauerstoffatom (Benzoxaleinheit), ein Schwefelatom (Benzthiazoleinheit) oder eine Aminogruppe (Benzimidazoleinheit), die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt. Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i- Propyl- und t-Butyl-Gruppen. Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein. Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Sofern im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Form (1A) eingesetzt werden, sollen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sein.

Ein erfindungsgemäßes Polyazol kann grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche wiederkehrende Einheiten auf.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer, das mindestens zwei Einheiten der Formel (1A) und/oder (1B) enthält, die sich voneinander unterscheiden.

10

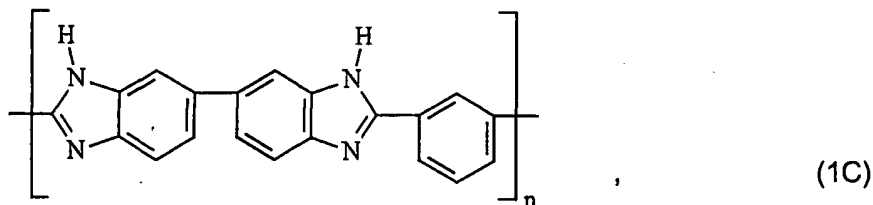
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (1A) und/oder (1B) enthält.

15

Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

20

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt eingesetzt. Ein Beispiel eines äußerst zweckmäßigen Polymers enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten wird durch Formel (1C) wiedergegeben:

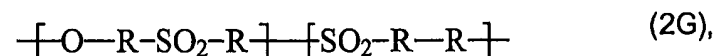
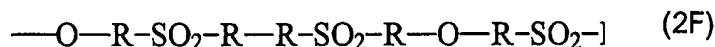
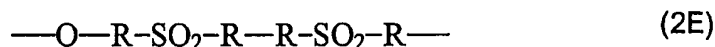
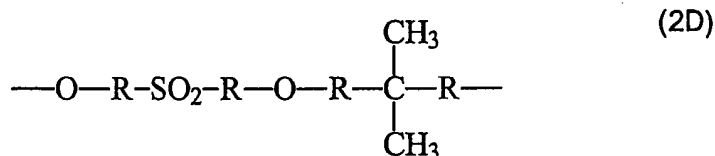
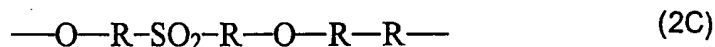
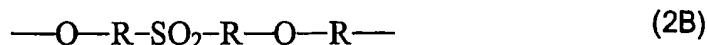


wobei n eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

25

Gemäß der vorliegenden Erfindung enthält das Polymerblend 99,9 bis 0,1 Gew.-% eines Polysulfons, das keine Sulfonsäuregruppen aufweist. Dabei weist das Polysulfon wiederkehrende Einheiten mit verknüpfenden Sulfon-Gruppen entsprechend den allgemeinen Formeln 2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F und/oder 2G auf:

7



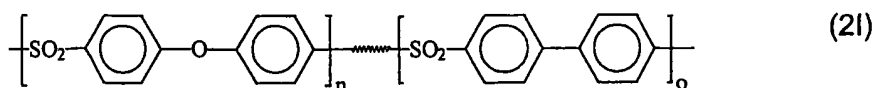
worin die Reste R unabhängig voneinander gleich oder verschieden 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenyl, ein zweiwertiger Rest eines Heteroaromaten, ein zweiwertiger Rest eines C₁₀-Aromaten und/oder ein zweiwertiger Rest eines C₁₄-Aromaten sind. Beispiele für Heteroaromaten sind Pyridin und Chinolin. Ein Beispiel für einen C₁₀-Aromaten ist Naphthalin, für einen C₁₄-Aromaten Phenanthren.

Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Polysulfone gehören Homo- und Copolymere, beispielsweise statistische Copolymere, wie [®]Victrex 720 P und [®]Astrel an. Besonders bevorzugte Polysulfone sind:

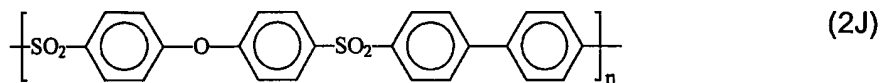
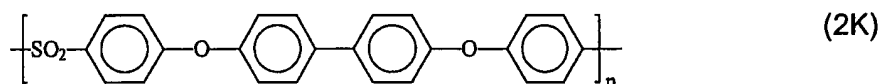
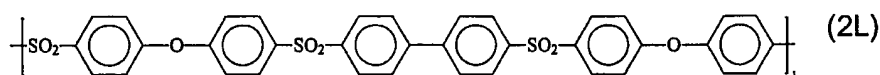
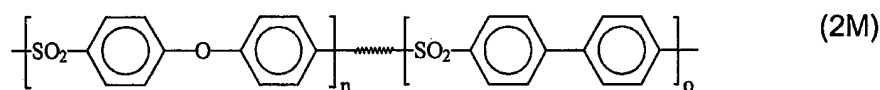
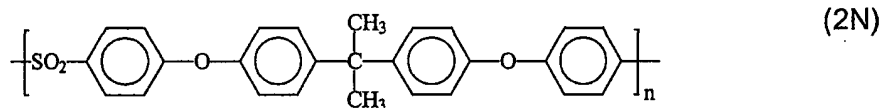
[®]Victrex 200 P



[®]Victrex 720 P



mit $n > o$

[®]Radel[®]Radel R[®]Victrex HTA[®]Astrelmit $n < o$ [®]Udel

Ein ganz besonders bevorzugtes Polysulfon ist [®]Radel R.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polysulfone können gegebenenfalls substituiert sein. Sie dürfen jedoch weder protonierte Sulfonsäuregruppen



5 noch protonierbare Sulfonsäuresalz-Gruppen



wobei M^+ ein anorganisches oder organisches Kation ist, aufweisen, weil diese die mechanischen Eigenschaften der dotierten Kunststoffmembran verschlechtern können.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Polysulfone nicht substituiert.

In noch einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Zahlenmittel des Molekulargewichts von den Polysulfonen größer als 30.000 g/mol.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffmembranen sind dotiert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnen dotierte Kunststoffmembranen solche Kunststoffmembranen, die aufgrund der Gegenwart von Dotierungsmitteln eine erhöhte Protonenleitfähigkeit im Vergleich mit den nicht dotierten Kunststoffmembranen zeigen. Dotierungsmittel für die erfindungsgemäßen Kunststoffmembranen sind Säuren. Säuren umfassen in diesem Zusammenhang alle bekannten Lewis- und Brønsted-Säuren, vorzugsweise anorganische Lewis- und Brønsted-Säuren. Weiterhin ist auch der Einsatz von Polysäuren möglich, insbesondere Isopolysäuren und Heteropolysäuren sowie von Mischungen verschiedener Säuren. Dabei bezeichnen im Sinne der vorliegenden Erfindung Heteropolysäuren anorganische Polysäuren mit mindestens zwei verschiedenen Zentralatomen, die aus jeweils schwachen, mehrbasischen Sauerstoff-Säuren eines Metalls (vorzugsweise Cr, Mo, V, W) und eines Nichtmetalls (vorzugsweise As, I, P, Se, Si, Te) als partielle gemischte Anhydride entstehen. Zu ihnen gehören unter anderen die 12-Molybdatophosphorsäure und die 12-Wolframatophosphorsäure. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Dotierungsmittel sind Schwefelsäure und Phosphorsäure. Ein ganz besonders bevorzugtes Dotierungsmittel ist Phosphorsäure (H_3PO_4).

Über den Dotierungsgrad kann die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Kunststoffmembran beeinflusst werden. Dabei nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration an Dotierungsmittel solange zu, bis ein maximaler Wert erreicht ist. Erfindungsgemäß wird der Dotierungsgrad angegeben als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Dotierungsgrad zwischen 3 und 15, insbesondere zwischen 6 und 12, bevorzugt.

Das Eigenschaftsspektrum der erfindungsgemäßen Kunststoffmembran kann durch Variation ihrer Zusammensetzung verändert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht das Polymerblend aus

- a) 50 bis 99 Gew.-% Polymer, das wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel 1A und/oder 1B aufweist,
in Mischung mit
b) 1 bis 50 Gew.-% eines Polysulfons, das keine Sulfonsäuregruppen aufweist.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht das Polymerblend aus

- a) 70 bis 95 Gew.-% Polymer, das wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel 1A und/oder 1B aufweist,
in Mischung mit
b) 5 bis 30 Gew.-% eines Polysulfons, das keine Sulfonsäuregruppen aufweist.

10

Die dotierte Kunststoffmembran hat einen ein- oder mehrschichtigen Aufbau. Durch einen mehrschichtigen Aufbau können ihre Materialeigenschaften, wie
beispielsweise der E-Modul, die Zugfestigkeit und die Protonenleitfähigkeit in
gewünschter Art und Weise variiert werden. Vorzugsweise weist die
erfindungsgemäße Kunststoffmembran mindestens zwei Schichten A und B auf, die
jeweils aus dem erfindungsgemäßen Polymerblend erhältlich sind und sich im
Gehalt an Polysulfon b) voneinander unterscheiden. Darüber hinaus ist besonders
vorteilhaft, wenn sich auch die Dicken der beiden Schichten A und B unterscheiden.

15

20

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt wird eine dotierte Kunststoffmembran, die mindestens drei Schichten A, B und C aufweist, die jeweils aus dem erfindungsgemäßen Polymerblend erhältlich sind, wobei sich die mittlere Schicht C von den beiden äußeren Schichten A und B im Gehalt an Polysulfon b) unterscheidet. Eine Variation der Schichtdicken kann ebenfalls vorteilhaft sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht die dotierte Kunststoffmembran aus drei Schichten A, B und C. Dabei sind die äußeren Schichten A und B dünner als die mittlere Schicht C und weisen einen höheren Polysulfongehalt b) als die mittlere Schicht C auf. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die mittlere Schicht C kein Polysulfon.

25

30

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kunststoffmembran können zum Teil durch ihre Gesamtdicke gesteuert werden. Jedoch besitzen auch äußerst dünne Kunststoffmembranen schon sehr gute mechanische Eigenschaften und eine geringere Permeabilität für Wasserstoff und Sauerstoff. Daher sind sie für den Einsatz in Brennstoffzellen oberhalb von 100°C, insbesondere für den Einsatz in Brennstoffzellen oberhalb von 120°C geeignet, ohne daß der Randbereich der Membran-Elektroden-Einheit verstärkt werden muß. Vorzugsweise beträgt die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen, dotierten Kunststoffmembran zwischen 5 und 100 µm, zweckmäßigerweise zwischen 10 und 90 µm, insbesondere zwischen 20 und 80 µm.

Die erfindungsgemäße Kunststoffmembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Kunststoffmembranen auf. Insbesondere besitzen sie sehr gute mechanische Eigenschaften und eine geringen Permeabilität für Wasserstoff und Sauerstoff. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt ihre Protonenleitfähigkeit bei Raumtemperatur oberhalb von 30 mS/cm und ihr E-Modul nach 10 Minuten bei 100°C ist größer als 10 MPa.

Verfahren zur Herstellung von dotierten Kunststoffmembran sind bekannt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden sie erhalten, indem man ein erfindungsgemäßes Polymerblend eine geeignete Zeit, vorzugsweise 0,5 - 96 Stunden, besonders bevorzugt 1 - 72 Stunden, bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100°C und gegebenenfalls erhöhtem Druck mit konzentrierter Säure, vorzugsweise mit hochkonzentrierter Phosphorsäure benetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnen "Polymerblends" physikalische Mischungen von Polymeren. Verfahren zur Herstellung von Polymerblends sind bekannt. Sie können beispielsweise aus einer die zu blendenden Polymere enthaltenden Lösung durch Abdampfen des Lösungsmittels erhalten werden. Vorzugsweise wird das Abdampfen des Lösungsmittels auf eine Art und Weise durchgeführt, daß man einen freitragenden und vorzugsweise transparenten Film erhält. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden N,N-Dimethylacetamid, N,N-

Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Mischungen der genannten Lösungsmittel bevorzugt eingesetzt.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen, dotierten

5 Kunststoffmembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die dotierten Kunststoffmembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

10 Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Kunststoffmembran aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US 4,191,618, US 4,212,714 und US 4,333,805 verwiesen, auf deren Offenbarung im Rahmen dieser Anmeldung explizit bezug
15 genommen wird.

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiele eingehender erläutert, ohne daß die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

20 1. Beispiel

a) Herstellung einer PBI-DMAc-Lösung

®Celazole der Firma Celanese wird bei Temperaturen von 200 °C über einen Zeitraum von 2-4 Stunden in N,N-Dimethylacetamid (15 % Gewichtsprozent Celazole) gelöst.

25

b) Herstellung einer Polysulfon-Lösung

Polysulfon ®Radel-R 5700 der Firma Amoco (oder Polyethersulfon ®Ultrason E 6000 der Fa. BASF) wird in N,N-Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon gelöst (15 Gew.-%). Die Polysulfonlösung wird über eine Drucknutsche bei Raumtemperatur
30 filtriert.

c) Herstellung der Polymermischung in Lösung

Die PBI-DMAc-Lösung und die Polysulfon-Lösung werden bei einer Temperatur von 60 - 95°C mit einem langsam laufenden Ankerrührer gemischt. Niedrigere Temperaturen bzw. hohe Umlaufgeschwindigkeiten des Rührers führen durch den Weissenbergeffekt, den die Polybenzimidazol-Lösung zeigt, zu einer zumindest teilweisen Entmischung der Lösung. Die gemischte Lösung wird durch Anlegen eines Vakuums für einen Zeitraum von mindestens 15 Minuten bei einer Temperatur von 80°C entgast.

d) Herstellung der Kunststoffmembran

Die Lösung wird auf einer Glasplatte in einer staubarmen Umgebung (Laminar-Flow-Box) in einer Stärke von ca. 250 µm gerakelt und in einem mit einem Staubfilter versehenen Umlufttrockenschrank bei Temperaturen von bis zu 120°C getrocknet. Die getrocknete Kunststoffmembran wird von der Glasplatte abgezogen.

e) Dotierung der Kunststoffmembran

Die Membran wird 72 Stunden bei Raumtemperatur mit 85 %iger Phosphorsäure benetzt.

2. Vergleichsbeispiel

Polyetherketon der Firma Victrex (PEK) wird, wie in DE 19847782 A1 20000420 beschrieben, in das sulfonierte Produkt umgesetzt. Das sulfonierte Produkt hat einen Sulfonierungsgrad von 42 %. Das sulfonsaure Polymer wird durch Rühren in 5 %iger Natronlauge über Nacht bei 50°C in das Natriumsalz überführt, abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Das sulfonsaure Polymer wird in N,N-Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon gelöst (15 Gew.-%). Die Polysulfonlösung wird über eine Drucknutsche bei Raumtemperatur filtriert.

Die Lösung des Polymeren wird entsprechend 1.b) durchgeführt. Die Umsetzung des Natriumsalzes in die freie Säure erfolgt durch Behandeln der Blendmembran mit Phosphorsäure. Die Herstellung der Polymermischung in Lösung, der

Kunststoffmembran sowie ihre Dotierung wird analog dem obigen Beispiel durchgeführt.

3. Bestimmung der Phosphorsäurekonzentration

- 5 Die dotierten Membranen werden über Nacht in exakt 1 l destilliertem Wasser gerührt. Dann werden sie aus dem Wasser genommen und 3 Stunden bei 150°C und 20 - 50 mbar getrocknet. Die getrockneten Membranen werden ausgewogen. Der Säuregehalt des Wassers wird durch Titration mit Natronlauge Maßlösung bestimmt.

10

Aus der Trockenmasse der Membran und den Daten der Titration wird die Anzahl der Säuremoleküle pro Wiederholungseinheit des jeweiligen Polymers berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

15 **Tabelle 1: Dotierungsgrad der Kunststoffmembran**

Probe	Beimischung [%]	H ₃ PO ₄ /Wiederholungseinheit Polymer
B 1	5 % PES	9,26
B 2	10 % PES	8,75
B 3	20 % PES	8,44
B 4	5 % PSU	9,29
B 5	10 % PSU	8,92
B 6	20 % PSU	7,75
VB 1	0%	9,35
VB 2	5 % sPEK	9,85
VB 3	10 % sPEK	9,51
VB 4	20 % sPEK	8,76

B: Beispiel; VB Vergleichsbeispiel

4. Messung der Leitfähigkeit

- Es wurde mit einer 4-Pol-Anordnung unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser), bei Raumtemperatur und einem Zahner IM 6

20

Impedanzspektrometer gemessen. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer Parallelschaltung, aus einem Kondensator und einem Widerstand gefittet. Die Dimensionen der Probe wurden vor der Dotierung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

5. Messung der mechanischen Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften werden mit Hilfe einer Zwick-Testmaschine (100 N Dose) in einem uniaxialen Zugversuch ermittelt. Die Geometrie des Probenkörpers wird im undotierten Zustand ermittelt. Die Probenbreite beträgt in undotiertem Zustand 15 mm, die Probenlänge zwischen den pneumatisch betriebenen Spannbacken 100 mm.

Die Vorkraft beträgt 0,1 N, die Meßgeschwindigkeit beträgt 100 mm/min.

- 10 Die Proben werden in die auf 100°C vorgeheizte Probenkammer eingebaut, die Probenkammer wird verschlossen und die Messung nach exakt 10 Minuten gestartet. Tabelle 3 faßt die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 3: Messungen der mechanischen Eigenschaften

Probe	E-Modul [MPa]	Bruchzähigkeit t [J/m ²]	Dehnung bei F _{max} [%]	R _{max} [N/mm ²]
B 1	8,67	37733	24,41	1,75
B 2	8,32	32590	27,80	1,67
B 3	8,04	47931	33,14	1,99
B 4	7,21	41715	27,25	1,60
B 5	9,81	22473	20,22	1,62
B 6	22,59	190428	55,90	4,66
VB 1	7,71	23263	22,06	1,51
VB 2	8,27	47650	33,08	1,97
VB 3	7,52	37561	27,87	1,93
VB 4	6,65	47483	38,68	1,72

- 15 B: Beispiel; VB Vergleichsbeispiel

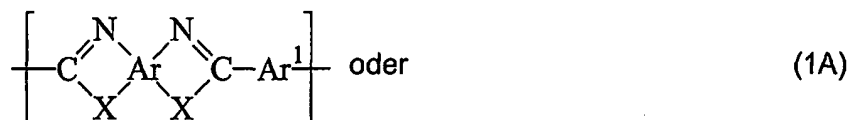
F_{max}: Kraft im Maximum der Zugspannungs/Dehnungs-Kurve

R_{max}: Reißfestigkeit

Patentansprüche:

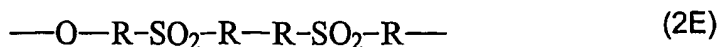
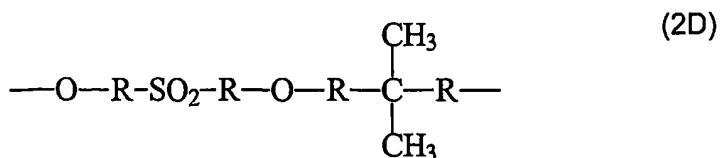
1. Mit Säure dotierte, ein- oder mehrschichtige Kunststoffmembran aufweisend mindestens eine Schicht A aus einem Polymerblend bestehend aus

- 5 a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% von einem oder mehreren Polymeren, die wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel 1A und/oder 1B aufweisen:

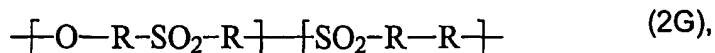
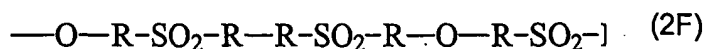


wobei die Reste Ar, Ar¹ und Ar² vier-, zwei- bzw. dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen und die Reste X, die innerhalb einer Wiederholungseinheit gleich sind, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt, sind, in Mischung mit

- 10 b) 99,9 bis 0,1 Gew.-% eines Polysulfons mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel 2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F und/oder 2G, das keine Sulfonsäuregruppen aufweist:



19



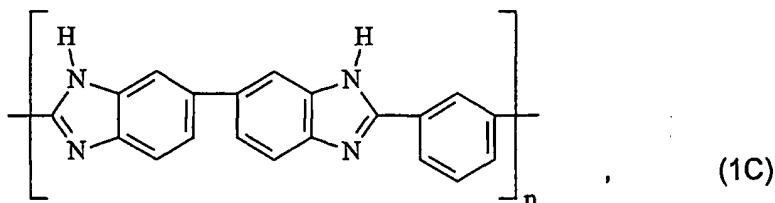
worin die Reste R unabhängig voneinander gleich oder verschieden 1,2-Phylen, 1,3-Phylen, 1,4-Phylen, 4,4'-Biphenyl, ein zweiwertiger Rest eines Heteroaromaten, ein zweiwertiger Rest eines C₁₀-Aromaten und/oder ein zweiwertiger Rest eines C₁₄-Aromaten sind.

5

2. Dotierte Kunststoffmembran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer eine ganze Zahl größer gleich 10, insbesondere größer 100, ist.

10

3. Dotierte Kunststoffmembran gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer a) ein Polymer mit wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten der Formel 1C) ist:



worin n eine ganze Zahl größer gleich 10 ist.

15

4. Dotierte Kunststoffmembran gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysulfon vom Typ [®]Victrex 200 P, [®]Victrex 720 P, [®]Radel, [®]Radel R, [®]Victrex HTA, [®]Astrel oder [®]Udel ist.

20

5. Dotierte Kunststoffmembran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysulfon vom Typ [®]Radel R ist.

25

6. Dotierte Kunststoffmembran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die dotierte

Kunststoffmembran mit einer anorganischen Lewis- und Brønsted-Säure, vorzugsweise mit Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure dotiert ist.

7. Dotierte Kunststoffmembran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerblend aus

a) 50 bis 99 Gew.-% Polymer, das wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel 1A und/oder 1B aufweist,

in Mischung mit

b) 1 bis 50 Gew.-% eines Polysulfons mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel 2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F und/oder 2G, das keine Sulfonsäuregruppen aufweist, besteht.

8. Dotierte Kunststoffmembran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens zwei Schichten A und B aufweist, die jeweils aus einem gemäß Anspruch 1 definiertem Polymerblend erhältlich sind und die sich im Gehalt an Polysulfon b) und vorzugsweise in ihrer Dicke voneinander unterscheiden.

9. Dotierte Kunststoffmembran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens drei Schichten A, B und C aufweist, die jeweils aus einem gemäß Anspruch 1 definiertem Polymerblend erhältlich sind, wobei sich die mittlere Schicht C von den beiden äußeren Schichten A und B im Gehalt an Polysulfon b) unterscheidet.

10. Dotierte Kunststoffmembran gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Schicht B kein Polysulfon b) enthält.

11. Dotierte Kunststoffmembran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche mit einer Gesamtdicke zwischen 5 und 100 µm.

12. Dotierte Kunststoffmembran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Protonenleitfähigkeit

bei Raumtemperatur oberhalb von 30 mS/cm liegt und ihr E-Modul nach 10 Minuten bei 100°C größer als 10 MPa ist.

- 5 13. Verfahren zur Herstellung der dotierte Kunststoffmembran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein gemäß den Ansprüchen definiertes Polymerblend eine geeignete Zeit bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100°C und gegebenenfalls bei erhöhtem Druck mit konzentrierter Säure benetzt.
- 10 14. Verwendung der dotierten Kunststoffmembran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren oder in Batteriesystemen.
15. Verwendung gemäß Anspruch 14 in Brennstoffzellen.
16. Membran-Elektrodeneinheit aufweisend mindestens eine Kunststoffmembran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D71/68 B01D71/58 B01D71/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 17 374 A (UNIVERSITÄT STUTTGART) 21 October 1999 (1999-10-21) page 2, line 32 - line 34 page 3, line 39 - page 4, line 36 examples 1,2; table 1 ----	1-16
X	US 4 260 652 A (TEIJIN LIMITED) 7 April 1991 (1991-04-07) column 5, line 24 - column 6, line 18 column 26, line 39 - line 65 column 45, line 10 - column 46, line 49 table 4 -----	1-16



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 December 2001

Date of mailing of the international search report

21/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethe, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12147

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19817374	A	21-10-1999	DE 19817374 A1	21-10-1999
			AU 3821699 A	08-11-1999
			BR 9909720 A	26-12-2000
			CN 1297467 T	30-05-2001
			WO 9954407 A2	28-10-1999
			EP 1076676 A2	21-02-2001
<hr/>				
US 4260652	A	07-04-1981	JP 1410648 C	24-11-1987
			JP 54003153 A	11-01-1979
			JP 62012259 B	17-03-1987
			JP 1342888 C	14-10-1986
			JP 54002980 A	10-01-1979
			JP 61007844 B	10-03-1986
			CA 1128684 A1	27-07-1982
			DE 2825247 A1	14-12-1978
			FR 2393594 A1	05-01-1979
			GB 2000163 A , B	04-01-1979
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12147

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B01D71/68 B01D71/58 B01D71/62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 B01D H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 17 374 A (UNIVERSITÄT STUTTGART) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) Seite 2, Zeile 32 - Zeile 34 Seite 3, Zeile 39 - Seite 4, Zeile 36 Beispiele 1,2; Tabelle 1 ----	1-16
X	US 4 260 652 A (TEIJIN LIMITED) 7. April 1991 (1991-04-07) Spalte 5, Zeile 24 - Spalte 6, Zeile 18 Spalte 26, Zeile 39 - Zeile 65 Spalte 45, Zeile 10 - Spalte 46, Zeile 49 Tabelle 4 -----	1-16

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Dezember 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/12/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethe, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12147

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19817374 A	21-10-1999	DE 19817374 A1	21-10-1999
		AU 3821699 A	08-11-1999
		BR 9909720 A	26-12-2000
		CN 1297467 T	30-05-2001
		WO 9954407 A2	28-10-1999
		EP 1076676 A2	21-02-2001
US 4260652 A	07-04-1981	JP 1410648 C	24-11-1987
		JP 54003153 A	11-01-1979
		JP 62012259 B	17-03-1987
		JP 1342888 C	14-10-1986
		JP 54002980 A	10-01-1979
		JP 61007844 B	10-03-1986
		CA 1128684 A1	27-07-1982
		DE 2825247 A1	14-12-1978
		FR 2393594 A1	05-01-1979
		GB 2000163 A ,B	04-01-1979